

ВЕСЦІ НАЦЫЯНАЛЬНАЙ АКАДЭМІІ НАВУК БЕЛАРУСІ № 3 2013  
СЕРЫЯ ХІМІЧНЫХ НАВУК

УДК 543.554.6

*Е. М. РАХМАНЬКО, Н. Н. СЛЕПЦОВА, А. Р. ЦЫГАНОВ*

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПЛАСТИФИКАТОРА И КОНЦЕНТРАЦИИ ЭЛЕКТРОДНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА НА БРОМИДНУЮ ФУНКЦИЮ ПЛЕНОЧНОГО ЭЛЕКТРОДА НА ОСНОВЕ ТРИНОНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ ТЕТРАБРОМКАДМИАТА**

*Белорусский государственный университет*

*(Поступила в редакцию 05.02.2013)*

**Введение.** В настоящее время известен целый ряд пленочных ионоселективных электродов (ИСЭ) на основе высших четвертичных аммониевых солей (ЧАС), обратимых к анионным комплексам металлов (АКМ), важнейшими из которых являются  $\text{Au}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{PbBr}_3^-$ ,  $\text{HgI}_3^-$ ,  $\text{BiI}_4^-$ ,  $\text{Zn}(\text{SCN})_4^{2-}$ ,  $\text{CdBr}_4^{2-}$ ,  $\text{CdI}_4^{2-}$ . В свою же очередь эти ИСЭ способны проявлять обратимый отклик и к ионам лигандов (электроды с лигандной функцией) [1–3]. Однако при конструировании того или иного ИСЭ возникают вопросы выбора, прежде всего, концентрации электродноактивного вещества (ЭАВ) ионообменника и пластификатора, обеспечивающие наиболее высокие аналитические параметры. В первую очередь это относится к обладающему лигандной функцией  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -селективному электроду, в настоящее время сравнительно малоизучаемого. В связи с этим в настоящей работе было изучено влияние природы пластификатора и концентрации ЭАВ на лигандные функции ИСЭ на основе тринонилоктадециламмония тетрабромкадмиата.

**Экспериментальная часть.** В работе использовали следующие реактивы: бромид аммония, 2-водный ацетат кадмия марки «ч.д.а.», а также поливинилхлорид (ПВХ) Fluka A.G., технический тетрагидрофуран (ТГФ), который очищали по методике [4]. В качестве пластификаторов мембран ИСЭ использовали: дибутил- (ДБФ), диоктил- (ДОФ) и дидецилфталаты (ДДФ), *о*-нитрофенилдециловый эфир (*о*-НФДЭ), *о*-нитрофенилоктиловый эфир (*о*-НФОЭ),  $\alpha$ -бромнафталин ( $\alpha$ -БН) – марки «ч.д.а.». Контроль на содержание примесей кислотного характера в пластификаторах, ПВХ и ТГФ осуществляли по методикам [5, 6]. В качестве ионообменника использовали иодид тринонилоктадециламмония (ТНОДА), синтез которого осуществляли путем ступенчатого алкилирования октадециламина йодистым нонилом по методике [7]. Очистка ионообменника от примесей аминного характера в экстракционной системе вода–ацетонитрил–октан [8]. Содержание основного вещества и примесей аминов в образце ЧАС контролировали по методикам [9, 10] и по результатам анализа составили 98,5 % и не более 0,03 % соответственно.

Пленочные мембраны  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ИСЭ изготавливали по стандартной методике [11] с содержанием ЭАВ ( $5 \cdot 10^{-3}$ , 0,01,  $5 \cdot 10^{-2}$ , 0,1 М). Из полученных мембран вырезали диски диаметром 10–12 мм и приклеивали к цилиндрическому торцам поливинилхлоридных трубок с помощью клеевой композиции ПВХ в ТГФ (1 г ПВХ в 10 мл ТГФ). В качестве внутреннего раствора для ИСЭ использовали раствор, содержащий  $1 \cdot 10^{-3}$  М ионов кадмия и 0,36 М бромид аммония [3]. Перевод мембран ИСЭ в электродноактивную форму (ЭАФ) проводили путем их вымачивания во внутреннем растворе сравнения в течение 3 сут.

Исследование бромидных функций  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ИСЭ производили путем последовательного погружения ИСЭ в растворы, содержащие переменные концентрации  $\text{Br}^-$ -ионов ( $5 - 1 \cdot 10^{-7}$  М) и постоянные концентрации  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов ( $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ , 0,1 М). Фоновые растворы ацетата кадмия ( $1 \cdot 10^{-4}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $1 \cdot 10^{-2}$ , 0,1 М) приготовлены путем растворения точных навесок ( $\pm 0,0002$  г) его кристаллогидрата дистиллированной водой в колбах емкостью 1 л. Исходные рас-

творы  $\text{NH}_4\text{Br}$  (5 М) на фоне ацетата кадмия готовили растворением точных навесок  $\text{NH}_4\text{Br}$  фоновыми растворами ацетата кадмия в колбах емкостью 100 мл, более разбавленные растворы – методом последовательного разбавления исходных растворов  $\text{NH}_4\text{Br}$  (5 М) фоном ацетата кадмия.

Для измерения мембранных потенциалов ИСЭ использовали электрохимическую ячейку с переносом при постоянной температуре  $20 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Ag, AgCl	KCl (насыщ.)	Исследуемый раствор	Мембрана $C_{(\text{kt})_2\text{CdBr}_4} = \text{const}$	Внутренний раствор ИСЭ: $C_{\text{Cd}^{2+}} = \text{const}$ $C_{\text{NH}_4\text{Br}} = \text{const}$	AgCl, Ag
-------------	-----------------	------------------------	---	---	----------

Измерения производили на иономере лабораторном И-160.1МП при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки ММ-5. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод марки ЭВЛ-1МЗ.

По результатам измерений строили электродные функции – графические зависимости электродного потенциала ( $E$ ) от обратного логарифма общей молярной концентрации  $\text{Br}^-$ -ионов в растворе ( $-\lg C_{(\text{Br}^-)\text{общ}}$ ). Рабочий диапазон (линейный интервал) ИСЭ определяли как интервал концентраций  $\text{Br}^-$ -ионов, в котором потенциал электрода линейно зависит от логарифма концентрации  $\text{Br}^-$ -ионов. Нижний предел обнаружения (НПО) электродов рассчитывали по формуле:  $\text{НПО} = 10^{-\lg C_{(\text{Br}^-)\text{общ}}}$ , где  $-\lg C_{(\text{Br}^-)\text{общ}}$  определяли проецированием на ось абсцисс точки пересечения экстраполированных линейных участков электродной функции [12]. Аналогичным образом определяли верхний предел обнаружения (ВПО).

### Результаты и их обсуждение

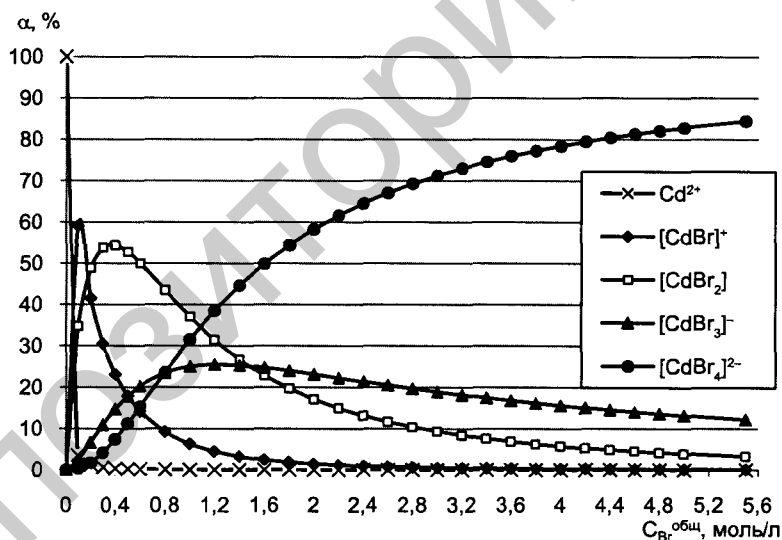
Таблица 1. Аналитические параметры бромидных функций  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ИСЭ на основе ТНОДА (пластификаторы –  $\alpha$ -БН,  $o$ -НФДЭ,  $o$ -НФОЭ, ДДФ, ДОФ, ДБФ) ( $n=6$ ;  $P=0,95$ )

Фон $\text{Cd}^{2+}$ , моль/л	Угол наклона, мВ	НПО, моль/л	ВПО, моль/л	Угол наклона, мВ	НПО, моль/л	ВПО, моль/л
Вид пластификатора	ДБФ			ДОФ		
Без добавления $\text{Cd}^{2+}$	57–58	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	–	57–58	$(4,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	–
$1 \cdot 10^{-4}$	93–94	$(5,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$0,26 \pm 0,01$	93–95	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,25 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-3}$	101–102	$(6,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$0,20 \pm 0,01$	99–101	$(6,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$0,20 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-2}$	111–112	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$0,23 \pm 0,01$	108–111	$(8,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,23 \pm 0,01$
0,1	120–121	$(3,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,57 \pm 0,02$	118–120	$(2,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,58 \pm 0,02$
Вид пластификатора	ДДФ			$o$ -НФОЭ		
Без добавления $\text{Cd}^{2+}$	60–61	$(3,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	–	58–59	$(2,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	–
$1 \cdot 10^{-4}$	95–97	$(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,02$	97–98	$(4,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-3}$	102–104	$(6,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,18 \pm 0,02$	104–106	$(6,0 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$0,18 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-2}$	111–114	$(8,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,01$	114–115	$(7,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,21 \pm 0,01$
0,1	118–120	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,52 \pm 0,05$	122–123	$(2,4 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,55 \pm 0,01$
Вид пластификатора	$o$ -НФДЭ			$\alpha$ -БН		
Без добавления $\text{Cd}^{2+}$	57–59	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	–	58–59	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	–
$1 \cdot 10^{-4}$	98–99	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$0,21 \pm 0,01$	98–99	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,02$
$1 \cdot 10^{-3}$	104–106	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,17 \pm 0,01$	102–103	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$0,19 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-2}$	114–115	$(6,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$0,21 \pm 0,01$	112–113	$(6,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$0,23 \pm 0,01$
0,1	121–122	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,55 \pm 0,03$	118–120	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,52 \pm 0,02$

**Влияние природы пластификатора на функционирование  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ИСЭ.** Анализ экспериментальных результатов, представленных в табл. 1 ( $n$  – количество опытов,  $P$  – доверительный интервал), показал, что для всех ИСЭ независимо от природы пластификатора наблюдается

двойное влияние фона  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов на аналитические параметры лигандной функции  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ИСЭ. С одной стороны, присутствие  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов в фоновом растворе оказывает положительное влияние на ВПО, угол наклона, который в ионометрии характеризует чувствительность ИСЭ, а также на стабильность электродного потенциала во времени. Однако, с другой стороны, негативно сказывается на НПО. В свою очередь рост фона  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов ( $1 \cdot 10^{-4}$ – $0,1 \text{ M}$ ) приводит к возрастанию НПО и ВПО, увеличению стабильности электродного потенциала, смещению рабочего диапазона в сторону повышения содержания  $\text{Br}^-$ -ионов в растворе. Также повышение фона приводит к росту угла наклона, что на практике увеличивает точность определения бромидов в реальных объектах. Однако ширина рабочего диапазона при росте фона ионов кадмия остается практически постоянной и мало зависит от природы пластификатора.

Согласно экспериментальным данным, влияние фона  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов усиливается в следующем ряду пластификаторов: ДБФ > ДОФ > ДДФ > *o*-НФОЭ > *o*-НФДЭ >  $\alpha$ -БН, что свидетельствует о нарастании экстракции нейтральных бромидных комплексов кадмия в данном ряду пластификаторов. Данное предположение связано с тем, что кроме жидких анионообменников (высших ЧАС) способность к экстракции АКМ также могут проявлять и пластификаторы поливинилхлоридных мембран. Способность к экстракции АКМ, преимущественно нейтральных, обусловлена наличием у пластификаторов электроднодонорных групп, так как нейтральные бромидные комплексы кадмия являются координационно ненасыщенными соединениями. Наиболее сильное влияние молекулярной экстракции на функционирование ИСЭ отмечается в области низких концентраций фона  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов, что хорошо согласуется с имеющимися значениями констант нестойкости бромидных комплексов кадмия [13]. Наглядно это может быть объяснено доминирующим присутствием нейтральных бромидных комплексов кадмия по отношению к наиболее гидрофобным (потенциалопределяющим)  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -ионам в области низких концентраций и минимальным – в области высоких концентраций  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов (рисунок).



Распределение бромидных комплексов кадмия при различном содержании  $\text{Br}^-$ -ионов в растворе при постоянной концентрации  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов, равной  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$

**Влияние концентрации электроноактивного вещества на функционирование  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ИСЭ.** В настоящее время данные о влиянии концентрации ЭАВ высшей ЧАС на функционирование  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ИСЭ носят отрывочный характер. Так, в работе [3] отмечается тот факт, что при малых концентрациях ЭАВ высшей ЧАС наблюдаются наименьшие пределы обнаружения, однако потенциал электрода нестабилен из-за повышения роли примесей в мембране. При увеличении же концентрации ЭАВ стабильность возрастает, но НПО при этом тоже возрастает. Соответственно в настоящей работе изучали область концентраций ЭАВ  $5 \cdot 10^{-3}$  –  $0,1 \text{ M}$  ТНОДА, в которой потенциал электрода наиболее стабилен. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Электродные характеристики  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ИСЭ на основе ТНОДА (пластификатор –  $\alpha$ -БН) при различных концентрациях ЭАВ ( $n=6$ ;  $P=0,95$ )

Фон $\text{Cd}^{2+}$ , моль/л	Угол наклона, мВ	НПО, моль/л	ВПО, моль/л	Угол наклона, мВ	НПО, моль/л	ВПО, моль/л
$c(\text{ТНОДА})$ , моль/л	$5 \cdot 10^{-3}$			$1 \cdot 10^{-2}$		
Без добавления $\text{Cd}^{2+}$	62–63	$(2,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	–	63–64	$(2,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	–
$1 \cdot 10^{-4}$	85–87	$(4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,24 \pm 0,01$	92–94	$(4,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,03$
$1 \cdot 10^{-3}$	87–90	$(6,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,02$	101–102	$(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-5}$	$0,20 \pm 0,02$
$1 \cdot 10^{-2}$	106–107	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$0,22 \pm 0,01$	111–112	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$0,22 \pm 0,01$
0,1	112–114	$(2,3 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$	$0,59 \pm 0,03$	117–118	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$0,56 \pm 0,02$
$c(\text{ТНОДА})$ , моль/л	$5 \cdot 10^{-2}$			0,1		
Без добавления $\text{Cd}^{2+}$	58–59	$(2,2 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$	–	63–65	$(2,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	–
$1 \cdot 10^{-4}$	98–99	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,22 \pm 0,02$	98–99	$(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$0,23 \pm 0,02$
$1 \cdot 10^{-3}$	102–103	$(5,0 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$0,19 \pm 0,01$	103–104	$(5,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$	$0,20 \pm 0,01$
$1 \cdot 10^{-2}$	112–113	$(6,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$	$0,23 \pm 0,01$	111–112	$(9,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-5}$	$0,21 \pm 0,01$
0,1	118–120	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,52 \pm 0,02$	118–120	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$	$0,57 \pm 0,02$

Из табл. 2 видно, что наиболее низкий предел обнаружения наблюдается для  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ИСЭ, с содержанием  $5 \cdot 10^{-2}$  М ЭАВ ТНОДА в фазе мембраны. Электрод обладает высокой стабильностью и достаточно высокой воспроизводимостью значений мембранного потенциала. Также малым временем отклика, которое для низких концентраций  $\text{Br}^-$ -ионов составляет несколько десятков секунд, а для высоких концентраций  $\text{Br}^-$ -ионов может достигать нескольких секунд. Кроме этого, электрод характеризуется длительным временем эксплуатации, наиболее низкими значениями НПО и ВПО, а также наиболее широкими рабочими диапазонами.

**Закключение.** Подробно изучено влияние природы пластификатора и концентрации ЭАВ на примере иодида ТНОДА на функционирование кадмийбромидного ИСЭ. Во-первых, установлено, что для всех пластификаторов рост фона  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов влияет на целый ряд электродных параметров. С одной стороны (положительно), вызывает увеличение ВПО и стабильности, а также рост угла наклона, а с другой (негативно) – рост НПО, смещение рабочего диапазона в сторону увеличения концентрации  $\text{Br}^-$ -ионов. Во-вторых, показано максимальное влияние природы пластификатора в области низких концентраций фона  $\text{Cd}^{2+}$ -ионов, которое нарастает в следующем ряду пластификаторов: ДБФ > ДОФ > ДДФ > о-НФОЭ > о-НФДЭ >  $\alpha$ -БН. В-третьих, экспериментально определена наиболее оптимальная концентрация ЭАВ иодида ТНОДА. Таким образом, для дальнейшего исследования лигандных функций наиболее выгодным является ИСЭ на основе тринилоктадециламмония тетрабромкадмиата с содержанием ЭАВ  $5 \cdot 10^{-2}$  М и пластификатором  $\alpha$ -БН.

## Литература

1. Рахманько Е. М. Физико-химические основы применения экстракции солями высших четвертичных аммониевых оснований в анализе: дис. ... д-ра хим. наук. Минск, 1994.
2. Таразевич М. Я. Тетрароданоцинкат-селективный электрод и его аналитическое применение: дис. ... канд. хим. наук. Минск, 2006.
3. Цвирко Г. А. Применение высших моно- и бис-четвертичных аммониевых солей для экстракционно-фотометрического и ионометрического определения кадмия, висмута, свинца: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1993.
4. Лабораторная техника органической химии / под ред. Б. Кейла, Л. Д. Бергельсона; пер. с чеш. В. А. Вавера, Ц. А. Егорова, А. Н. Ушакова. М.: Мир, 1966.
5. Жилко В. В., Рахманько Е. М., Петров А. Ю. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2005. № 2. С. 13–16.
6. Рахманько Е. М., Жилко В. В., Егоров В. В. // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. 2004. № 4. С. 32–35.
7. Вейганд-Хильгетаг. Методы эксперимента в органической химии. М.: Химия, 1968.
8. Лецев С. М., Старобинец Г. Л., Рахманько Е. М. // Докл. АН БССР. 1978. Т. 22. № 11. С. 1006–1009.
9. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Сорока Ж. С. // Журн. аналит. химии. 1978. Т. 33. № 11. С. 2213–2217.
10. Рахманько Е. М., Старобинец Г. Л., Лецев С. М. // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34. № 11. С. 2244–2247.
11. Никольский Б. П., Матерова Е. А. Ионоселективные электроды. Л.: Химия, 1980.
12. Морф В. Принципы работы ионоселективных электродов и мембранный транспорт: пер. с англ. А. Ф. Жукова и др.; под ред. О. М. Петрухина. М.: Мир, 1985.
13. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989.

**THE EFFECT OF PLASTICIZER NATURE AND ELECTRODE-ACTIVE SUBSTANCE CONCENTRATION  
ON THE BROMIDE FUNCTION OF FILM ION-SELECTIVE ELECTRODE BASED  
ON TRINONIOCTADECYLAMMONIUM TETRABROMOCADMIATE**

**Summary**

The effect of plasticizer nature and concentration of the electrode-active substance on potentiometric response characteristics of  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$ -selective electrode (ISE) have been investigated. It has been demonstrated that the film  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ISE based on a higher quaternary ammonium salt, trinonyloctadecylammonium iodide, with 0,05 M concentration of electrode-active substance and plasticizer (1-bromonaphthalene) shows the best response characteristics among all film  $[\text{CdBr}_4]^{2-}$  ISEs. This ISE has good prospects for future use in determination of bromide ions in real samples.